Die Geschwindigkeitskonstante der Stickstoffatomrekombination bei kleinen Drucken

K. H. BECKER, W. GROTH und D. KLEY

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1840—1841 [1969]; eingegangen am 29. August 1969)

Bisher wurde die Geschwindigkeitskonstante für die Stickstoffatomrekombination fast ausschließlich bei höheren Drucken im Torrbereich bestimmt^{1–11}. Bei diesen Drucken erfolgt die Rekombination im Dreierstoß mit einer „negativen Aktivierungsenergie“. Es ist zur Zeit noch unklar, ob der Rekombinationsmechanismus, bei dem eine Energie von 225 kcal/Mol frei wird, über eine stabilisierende Desaktivierung mittels eines dritten Stoßpartners M(1) oder über eine Komplexbildung zwischen N-Atomen und M(2) erfolgt.

Bei beiden Prozessen kann N₂ in verschiedenen elektronischen Zuständen, vor allem in den mit zwei N(⁴S)-Atomen korrelierenden Zuständen X¹Σ_g⁺, A³Σ_u⁺ und ⁵Σ_g⁺ gebildet werden. Welche Folgezustände aus A³Σ_u⁺ und ⁵Σ_g⁺ entstehen, ist nicht genau bekannt. Es wird vermutet, daß stoßinduziert aus ⁵Σ_g⁺ die im Stickstoffnachleuchten beobachteten B³Π_g⁻, B'³Σ_u⁻ und a¹Π_g⁻ Zustände bevölkert werden^{12–14}. Die Bildung von B³Π_g aus A³Σ_u⁺ wurde ebenfalls diskutiert^{10, 15}. Andererseits kann die Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden, daß z. B. B³Π_g bei der Rekombination direkt unter dem Einfluß des dritten Stoßpartners entsteht.

Besonders charakteristisch für das Stickstoffnachleuchten sind die 1. positiven Banden (B³Π_g → A³Σ_u⁺), die von den oberen Schwingungsniveaus v' = 12, 11 und 10 in der Nähe der Dissoziationsgrenze ausgehen. Die Ausbeute von N₂(B³Π_g) bezüglich der Gesamtrekombination soll nach neueren Abschätzungen bei etwa 50% liegen^{10, 13, 16}.

Die Abstrahlung der 1. positiven Banden steht in Konkurrenz zur Desaktivierung von N₂(B³Π_g) durch M^{17, 18}. Ein Teil dieses Löschvorganges kann ebenso wie die Löschung anderer bei der Rekombination entstehender elektronisch angeregter N₂-Zustände auf einer stoßinduzierten Redissoziation, der Umkehrreaktion der Dreierstoßrekombination, beruhen. Aus diesem Grunde wurde die Geschwindigkeitskonstante der Stickstoffatomrekombination bei kleineren Totaldrucken unterhalb von 1 Torr bestimmt, wo die Strahlungs- die Stoßdesaktivierung übertrifft.

Ähnlich wie in einer früheren Arbeit¹⁹ wurde die Abreaktion der Stickstoffatome in einem abgeschlossenen Reaktionsgefäß von 2 × 10⁵ Liter Rauminhalt für verschiedene Stoßpartner M in Abhängigkeit vom Druck (M) gemessen. Die Versuche wurden für Helium, Argon, Stickstoff und Kohlendioxid durchgeführt, da diese Gase große Verschiedenheit bezüglich Masse und Zahl der inneren Freiheitsgrade aufweisen, andererseits mit N-Atomen aber nicht reagieren. Die Reinheit aller Gase betrug wenigstens 99,998%. Nach Auffüllen des Reaktionsraumes mit „aktivem“ Stickstoff aus einer Kondensatorentladung und Zugabe des inerten Stoßpartners M im Überschuß gilt für die zeitliche Abnahme der Atomkonzentration (N):

$$d(N)/dt = -(k_1(M) + k_2) \cdot (N)^2 - k_w \cdot (N). \quad (3)$$

Hierbei ist bei konstantem (M) die Intensität I der 1. positiven Banden, die während des Abklingvorganges bei 5800 Å mit einer spektralen Auflösung von 30 Å mittels eines Monochromators registriert wurden, ein Maß für die N-Atomkonzentration; I ist proportional zu (N)^{2, 13}. Der Zusammenhang zwischen der in relativen Einheiten gemessenen Lichtintensität I und (N) wurde durch Zugabe einer bekannten Stickstoffoxidmenge während des Abklingvorganges absolut festgelegt, da infolge der schnellen Reaktion

eine zu (NO) äquivalente Menge von N-Atomen abgefangen wird, wobei ein Intensitätssprung der Lichtemission auftritt. Dieses Verfahren setzt voraus, daß der Intensitätssprung schnell gegenüber dem Abkling-

¹ P. HARTECK, R. R. REEVES u. G. G. MANNELLA, J. Chem. Phys. **29**, 608 [1968].

² T. WENTINK JR., J. O. SULLIVAN u. K. L. WRAY, J. Chem. Phys. **29**, 231 [1958].

³ J. H. HERRON, J. L. FRANKLIN, P. BRADT u. V. H. DIBELER, J. Chem. Phys. **30**, 879 [1959].

⁴ C. MAVROYANNIS u. C. A. WINKLER, Can. J. Chem. **39**, 1601 [1961].

⁵ C. B. KRETSCHMER u. H. L. PETERSON, J. Chem. Phys. **39**, 1772 [1963].

⁶ L. I. AVRAMENKO u. V. M. KRASNEN'KOV, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1095 [1963].

⁷ C. A. BARTH, Ann. Geophys. **20**, 182 [1964].

⁸ K. M. EVENSON u. D. S. BURCH, J. Chem. Phys. **45**, 2450 [1966].

⁹ S. BYRON, J. Chem. Phys. **44**, 1378 [1966].

¹⁰ I. M. CAMPBELL u. B. A. THRUSH, Proc. Roy. Soc. London A **296**, 201 [1967].

¹¹ M. A. A. CLYNE u. D. H. STEDMAN, J. Phys. Chem. **71**, 3071 [1967].

¹² A. G. GAYDON, Dissociation Energies, Chapman & Hall, Ltd., London 1947.

¹³ J. BERKOWITZ, W. A. CHUPKA u. G. B. KISTIAKOWSKY, J. Chem. Phys. **25**, 457 [1956].

¹⁴ K. D. BAYES u. G. B. KISTIAKOWSKY, J. Chem. Phys. **32**, 992 [1960].

¹⁵ N. JONATHAN u. R. PETTY, J. Chem. Phys. **50**, 3804 [1969].

¹⁶ R. A. YOUNG u. R. L. SHARPLESS, J. Chem. Phys. **39**, 1071 [1963].

¹⁷ K. H. BECKER, A. ELZER, W. GROTH u. D. KLEY, Bunsen-tagung 1969, Frankfurt/Main.

¹⁸ W. BRENNEN u. E. C. SHANE, Chem. Phys. Letters **2**, 143 [1968].

¹⁹ K. H. BECKER, W. GROTH u. D. KLEY, Z. Naturforsch. **24 a**, 1281 [1969].

vorgang erfolgt; bis zu Totaldrucken von etwa 1 Torr war diese Bedingung erfüllt.

Der Anteil $k_w \cdot (N)$ in Gl. (3) ist durch Wandrekombination der N-Atome gegeben²⁰. Je nach Wandbedingung lag k_w zwischen $5 \cdot 10^{-5}$ und 10^{-4} s^{-1} ; das entspricht in einem kugelförmigen Reaktionsgefäß von 7,50 m Durchmesser einem Wandrekombinationskoeffizienten von etwa $\gamma = 5 \cdot 10^{-7}$ an einer Edelstahl-oberfläche (4541). Unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen waren (N) und (M) so groß, daß $k_w \cdot (N)$ gegenüber $(k_1(M) + k_2) \cdot (N)^2$ zu vernachlässigen war. Abbildung 1 zeigt $K = k_1(M) + k_2$ in Abhängigkeit vom Druck (M) für He, Ar, N_2 und CO_2 . Die Meßpunkte liegen für die verschiedenen Stoßpartner M mit guter Näherung auf Geraden, die durch den Koordinatenursprung verlaufen. Daraus folgt, daß der Zweierstoßanteil k_2 in der Gasphase oder an der Gefäßwand im Druckbereich von 10^{-2} bis 1 Torr gegenüber der Dreierstoßrekombination k_1 , die durch die Steigung der Geraden in Abb. 1 gegeben ist, verschwindend klein ist. Dagegen wurden bei Untersuchungen in Strömungsrohren aus Quarz oder Pyrexglas, allerdings meist in Gegenwart geringer Sauerstoffbeimengungen, k_2 -Werte zwischen $1,6 \cdot 10^7$ und $1,7 \cdot 10^9 \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ gefunden^{8, 10, 11, 18}.

Abb. 1.

Tabelle 1 zeigt eine Zusammenstellung der k_1 - und k_2 -Werte dieser Arbeit im Vergleich zu den Ergebnissen anderer Autoren. Die Geschwindigkeitskonstanten beziehen sich auf Raumtemperatur. Für CO_2 , den effektivsten Dreierstoßpartner, lagen bisher keine eindeutigen Ergebnisse vor. Ein von CAMPBELL et al.²¹ zitierter Wert $k_1 = 5,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^6/(\text{mol} \cdot \text{s})$ stünde mit dem Ergebnis dieser Arbeit in sehr guter Übereinstimmung. Die gleichen Autoren korrigierten jedoch ihre Messungen später²² und gaben gleiche k_1 -Werte für Ar und CO_2 an. Eine Reaktion des CO_2 mit aktivem Stickstoff²¹⁻²³ wurde unter den Bedingungen der vorliegenden Arbeit in Übereinstimmung mit kürzlichen Untersuchungsergebnissen von HERRON et al. und WRIGHT et al.²⁴ nicht bestätigt, da im Spektrum des Nachleuchtens keine NO-Banden als empfindlicher Nachweis für bei CO_2 -Zersetzung entstehende Sauerstoffatome und keine Erhöhung des Ionensignals im „aktiven“ Stickstoff durch NO^+ -Bildung²⁰ auftraten. Die Ergebnisse dieser Arbeit für N_2 , die mit einer von allen anderen Untersuchungen sehr verschiedenen Meßmethode gewonnen wurden, stehen in befriedigender Übereinstimmung mit einem in Stoßwellen gemessenen k_1 ⁹ und mit einer Reihe von Werten, die in Strömungsrohren bei Raumtemperatur bestimmt wurden^{3, 6, 7, 10, 11}. Im Gegensatz zu CAMPBELL et al.¹⁰ wurden für He ein kleineres k_1 als für N_2 und im Gegensatz zu HERRON et al.³ sowie BYRON⁹, aber in Übereinstimmung mit HARTECK et al.¹ und CAMPBELL et al.¹⁰ für N_2 und für Ar gleiche k_1 gefunden. Qualitativ stimmt die niedrigere Dreierstoßausbeute für Helium mit dem Ergebnis von HERRON et al.³ überein. Die Verschiedenheit der

M	k_1 $\text{cm}^6/(\text{Mol}^2 \cdot \text{s})$	k_2 $\text{cm}^3/(\text{Mol} \cdot \text{s})$	Literatur
N_2 , Ar	$12,4 \cdot 10^{15}$	—	HARTECK et al. ¹
N_2	$12 \cdot 10^{15}$	—	WENTINK et al. ²
N_2	$5,7 \cdot 10^{15}$	—	HERRON et al. ³
Ar	$2,8 \cdot 10^{15}$	—	HERRON et al. ³
He	$0,8 \cdot 10^{15}$	—	HERRON et al. ³
N_2	$10,4 \cdot 10^{15}$	—	MAVROYANNIS et al. ⁴
N_2	$1,5 \cdot 10^{15}$	—	KRETSCHMER et al. ⁵
N_2	$5,0 \cdot 10^{15}$	—	AVRAMENKO et al. ⁶
N_2	$5,0 \cdot 10^{15}$	—	BARTH ⁷
N_2	$8,1 \cdot 10^{15}$	$2,1-17 \cdot 10^8$	EVENSON et al. ⁸
N_2	$3,0 \cdot 10^{15}$	—	BYRON ⁹
Ar	$1,2 \cdot 10^{15}$	—	BYRON ⁹
N_2 , Ar	$2,8 \cdot 10^{15}$	$8,7 \cdot 10^8$	CAMPBELL et al. ¹⁰
He	$3,8 \cdot 10^{15}$	—	CAMPBELL et al. ¹⁰
CO_2	$2,8 \cdot 10^{15}$	—	CAMPBELL et al. ²²
N_2	$2,7-3,5 \cdot 10^{15}$	$10 \cdot 10^8$	CLYNE et al. ¹¹
N_2 , Ar	$3,8 \cdot 10^{15}$	$\leq 10^6$	diese Arbeit
He	$3,3 \cdot 10^{15}$	—	diese Arbeit
CO_2	$5,0 \cdot 10^{15}$	—	diese Arbeit

Tab. 1.

²⁰ K. H. BECKER, A. ELZER, W. GROTH u. D. KLEY, Forschungsbericht SHA/2, Universität Bonn 1968.

²¹ I. M. CAMPBELL u. B. A. THRUSH, Trans. Faraday Soc. **62**, 3366 [1966].

²² I. M. CAMPBELL u. B. A. THRUSH, Trans. Faraday Soc. **64**, 1275 [1968].

²³ L. I. AVRAMENKO u. V. M. KRASNEN'KOV, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 516 [1967]/Chem. Abstr. **67**, 47615c [1967].

²⁴ J. T. HERRON u. R. E. HUIE, J. Phys. Chem. **72**, 2235 [1968]. — A. N. WRIGHT, R. L. NELSON u. C. A. WINKLER, Can. J. Chem. **40**, 1082 [1962].

k_1 -Werte für die verschiedenen M ist relativ gering und verhält sich damit anders als die Löschwirkung bezüglich $N_2(B^3\Pi_g)$, für die sich nach vorläufigen Messungen folgende Löschkonstanten in Torr $^{-1}$ ergaben: He 0,5; Ar 2,6; N_2 7,7; CO_2 100.

Die Meßpunkte in Abb. 1 ergeben keinerlei Hinweise auf ein Abknicken der jeweiligen Geraden mit steigenden Drucken bis zu etwa 1 Torr. Ein solches Abknicken wäre zu erwarten, wenn die für $N_2(B^3\Pi_g)$ beobachtete Löschung durch M infolge eines Anteils

einer stoßinduzierten Redissoziation die Geschwindigkeitskonstante k_1 der Gesamtrekombination vermindern würde.

Eine ausführliche Diskussion der Löschvorgänge im Zusammenhang mit der $N_2(B^3\Pi_g)$ -Bildung wird demnächst an anderer Stelle gegeben.

Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung und vom Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert.

EPR an Mn-dotiertem KBr

G. GEHRER, K.-P. SCHLIEP und E. LÜSCHER

Physik-Department der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. **24a**, 1842 [1969]; eingegangen am 16. September 1969)

The paramagnetic resonance spectra of Mn-doped single crystals of KBr were studied at 35 GHz. Crystals, heated at 600 °C and dropped into liquid nitrogen, show the spectra of Mn^{++} with a positive ion vacancy bound in the nearest and next-nearest cation site. The spin Hamiltonian constants, measured at LNT, are: $g=2.001\pm 0.001$, $|A|=(79\pm 2)$ G, $|D|=(646\pm 13)\cdot 10^{-4}$ cm $^{-1}$, $|E|=(124\pm 3)\cdot 10^{-4}$ cm $^{-1}$ and $g=2.001\pm 0.001$, $|A|=(79\pm 2)$ G, $|D|=(918\pm 20)\cdot 10^{-4}$ cm $^{-1}$, $|E|=0$. Two new isotropic sixline spectra are found in such quenched crystals after X-radiating at RT with $g=2.003\pm 0.001$, $|A|=(20\pm 1)$ G and $g=2.002\pm 0.001$, $|A|=(195\pm 10)$ G.

Die paramagnetischen Resonanzspektren von Mn-dotiertem LiCl, NaCl und KCl wurden bereits früher von WATKINS¹ ausführlich untersucht. Über Spektren dieser Kristalle nach Röntgenbestrahlung berichten BETTICA et al.². Bisher wurde bei Untersuchungen an Mn-dotiertem KBr nur ein isotropes Spektrum aus 6 Hyperfeinlinien ($A=95$ G), das substitutionell auf Kationenplätzen eingebauten Mn^{++} -Ionen zugeschrieben wird, und eine breite Absorptionsbande von zusammengeklumptem Mangan gefunden^{3,4}.

Erhitzen von dotierten, aus der Schmelze gezogenen Kristallen auf 600 °C und rasches Abschrecken auf die Temperatur flüssigen Stickstoffs führt zum Auftreten der Spektren von Mn^{++} -Ionen assoziiert mit einer Kationenlücke in nächster bzw. übernächster Nachbarschaft. Die beiden Spektren können durch den Spin-Hamilton-Operator

$$\mathcal{H}=g\beta HS+D S_1^2+E(S_2^2-S_3^2)+A I S$$

Sonderdruckanforderungen erbeten an: Prof. Dr. E. LÜSCHER, Physik-Department der Technischen Hochschule, D-8000 München 2, Arcisstr. 21.

¹ G. D. WATKINS, Phys. Rev. **113**, 79 [1959].

² P. BETTICA, S. SANTUCCI u. A. STEFANINI, Nuovo Cim. **48**, 316 [1967].

³ W. Low, Proc. Phys. Soc. London **B 69**, 837 [1956].

beschrieben werden¹. Aus den experimentell im Q-Band aufgenommenen winkelabhängigen Spektren entnehmen wir folgende Werte für die Konstanten im Spin-Hamilton-Operator:

$$g=2.001\pm 0.001, \quad |A|=(79\pm 2)\text{ G}, \\ |D|=(646\pm 13)\cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}, \quad |E|=(124\pm 3)\cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1} \text{ bzw.}$$

$$g=2.001\pm 0.001, \quad |A|=(79\pm 2)\text{ G}, \\ |D|=(918\pm 20)\cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}, \quad |E|=0.$$

Das Intensitätsverhältnis der beiden Spektren hängt von der Geschwindigkeit des Abschreckvorgangs ab.

Nach Röntgen-Bestrahlung von abgeschreckten Kristallen bei Zimmertemperatur treten zwei weitere isotrope 6-Linien-Spektren auf, deren Intensität auf Kosten der beiden vorher beschriebenen Spektren während der Bestrahlung zunimmt. Die Hyperfeinaufspaltung des ersten Spektrums ist relativ klein ($|A|=(20\pm 1)$ G, $g=2.003\pm 0.001$), die des zweiten relativ groß ($|A|=(195\pm 10)$ G, $g=2.002\pm 0.001$) und in beiden Fällen stark temperaturabhängig⁵. Alle angegebenen Meßwerte beziehen sich auf eine Proben temperatur von 77 °K. Im Falle des zweiten, isotropen Spektrums tritt eine ausgeprägte Superhyperfeinstruktur auf, wenn das statische Magnetfeld in [111]-Richtung zeigt. Die beiden isotropen Spektren dürften von den gleichen Zentren herrühren, deren Spektren in KCl bzw. NaCl bereits von BETTICA et al.² und IKEYA et al.⁶ gefunden wurden.

Eine zusammenfassende Veröffentlichung all unserer Messungen ist in Vorbereitung. Wir hoffen die Änderung der Konstanten im Spin-Hamilton-Operator beim Übergang von den 6 nächsten Chlornachbarn des Mn^{++} -Ions in KCl: Mn zum Fall der 6 Bromnachbarn in KBr: Mn theoretisch erfassen zu können.

⁴ P. A. FORRESTER u. E. E. SCHNEIDER, Proc. Phys. Soc. London **B 69**, 833 [1956].

⁵ A. BIANCHINI, S. SANTUCCI u. A. STEFANINI, Veröffentlichung auf dem Internationalen Symposium über Farbzentren in Alkalihalogeniden, Rom 1968.

⁶ M. IKEYA u. N. ITOH, Veröffentlichung auf dem Internationalen Symposium über Farbzentren in Alkalihalogeniden, Rom 1968.